

ROOM-TEMPERATURE-CURABLE COMPOSITION**Publication number:** JP2000109677**Publication date:** 2000-04-18**Inventor:** DOI TAKAO; WATABE TAKASHI; ONOGUCHI
TATSUO; HAYASHI TOMOYOSHI**Applicant:** ASAHI GLASS CO LTD**Classification:**

- International: C08K5/17; C08F8/42; C08G65/32; C08G65/336;
C08K5/57; C08L71/02; C08L83/04; C08L101/10;
C08F8/42; C08F8/00; C08G65/00; C08K5/00;
C08L71/00; C08L83/00; C08L101/00; C08F8/00; (IPC1-
7): C08F8/42; C08L71/02; C08G65/336; C08K5/17;
C08K5/57; C08L83/04; C08L101/10

- European:**Application number:** JP19980287009 19981008**Priority number(s):** JP19980287009 19981008

Report a data error here

Abstract of JP2000109677

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a room-temp.-curable compsn. improved in depth curability and adhesiveness by incorporating a polymer having hydrolyzable silicon groups and at least one cure catalyst selected from among tin compds. into the same. **SOLUTION:** This compsn. contains 100 pts.wt. polymer comprising a polymer (A) having hydrolyzable silicon groups represented by the formula: $-\text{SiXaR}_{13-a}$ and/or a polymer (B) having a polyoxyalkylene main chain, 0.01-10 pts.wt. at least one cure catalyst selected from among tin compds., and a filler, a plasticizer, etc. The tin compds. include a reaction product (K) of a dialkyltin oxide and an ester compd., a reaction product (K') of a dialkyltin oxide and a silicic ester, a reaction product (L) of a dialkyltin oxide, a carboxylic acid, and an alcohol, a reaction product (M) of reaction product K and a hydrolyzable-group- contg. silicon compd., a reaction product (N) of reaction product L and a hydrolyzable-group-contg. silicon compd., etc. In the formula, R1 is a 1-20C monovalent org. group; X is a hydroxyl or hydrolyzable group; and a is 1-3.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-109677

(P2000-109677A)

(43) 公開日 平成12年4月18日 (2000. 4. 18)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード* (参考)
C 0 8 L 71/02		C 0 8 L 71/02	4 J 0 0 2
C 0 8 G 65/336		C 0 8 G 65/32	Q 4 J 0 0 5
C 0 8 K 5/17		C 0 8 K 5/17	4 J 1 0 0
5/57		5/57	
C 0 8 L 83/04		C 0 8 L 83/04	

審査請求 未請求 請求項の数13 O L (全 17 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願平10-287009	(71) 出願人	000000044 旭硝子株式会社 東京都千代田区有楽町一丁目12番1号
(22) 出願日	平成10年10月8日 (1998. 10. 8)	(72) 発明者	土居 孝夫 神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地 旭硝子株式会社内
		(72) 発明者	渡部 崇 神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地 旭硝子株式会社内
		(72) 発明者	小野口 竜夫 神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地 旭硝子株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 室温硬化性組成物

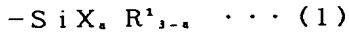
(57) 【要約】

【課題】 硬化性、基材接着性に優れる室温硬化性組成物の提供。

【解決手段】 3つの加水分解性基にケイ素に結合した加水分解性ケイ素基を有する重合体 (A) と、硬化触媒としてジアルキルスズオキシドと脂肪酸エステルとの反応物とを含有する室温硬化性組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】下記式(1)で表される加水分解性ケイ素基を有する重合体であって、該重合体の一部または全部が式(1)のaが3である加水分解性ケイ素基を有する重合体である重合体(A)、および硬化触媒として下記のスズ化合物(K)～(N)から選ばれる少なくとも1種とを必須成分とする室温硬化性組成物。



(式(1)中、 R^1 は炭素数1～20の置換または非置換の1価の有機基、Xは水酸基または加水分解性基、aは1、2または3を示す。ただし、 R^1 が複数個存在するときは、それらの R^1 は同じでも異なってもよく、Xが複数個存在するときは、それらのXは同じでも異なってもよい。)

(スズ化合物)

(K) ジアルキルスズオキシドと R^2 [COOR^2]。

(R^2 は炭素数1～20の非置換のn価の炭化水素基であり、 R^3 は炭素数1～20の置換もしくは非置換の1価の有機基であり、nは1～6の整数である。)で表されるエステル化合物とを反応させて得られるスズ化合物。

(K') ジアルキルスズオキシドとケイ酸エステル化合物とを反応させて得られるスズ化合物。

(L) ジアルキルスズオキシドとカルボン酸とアルコール化合物とを反応させて得られるスズ化合物。

(M) スズ化合物(K)と加水分解性基含有ケイ素化合物とを反応させて得られるスズ化合物。

(N) スズ化合物(L)と加水分解性基含有ケイ素化合物とを反応させて得られるスズ化合物。

【請求項2】重合体(A)の分子量が8000～50000である、請求項1記載の室温硬化性組成物。

【請求項3】重合体(A)が、式(1)で表される加水分解性ケイ素基を有するポリオキシアルキレン重合体(B)である、請求項1または2記載の室温硬化性組成物。

【請求項4】ポリオキシアルキレン重合体(B)の分子量分布 M_w/M_n が1.7以下である、請求項3記載の室温硬化性組成物。

【請求項5】ポリオキシアルキレン重合体(B)が、開始剤の存在下、複合金属シアン化物錯体を触媒として環状エーテルを重合させて得られるポリオキシアルキレン重合体の末端に、式(1)で表される加水分解性ケイ素基を導入して得られる重合体である、請求項3または4記載の室温硬化性組成物。

【請求項6】ポリオキシアルキレン重合体(B)が、開始剤の存在下、環状エーテルを重合させて得られる、分子量分布 M_w/M_n が1.7以下であるポリオキシアルキレン重合体の末端に、式(1)で表される加水分解性ケイ素基を導入して得られる重合体である、請求項3、4または5記載の室温硬化性組成物。

【請求項7】ポリオキシアルキレン重合体(B)が、さらに、重合性不飽和基含有単量体(C)を重合して得られる重合体(D)を含有する、請求項3、4、5または6記載の室温硬化性組成物。

【請求項8】ポリオキシアルキレン重合体(B)が、さらに、ポリオキシアルキレン重合体(B)中で重合性不飽和基含有単量体(C)を重合して得られる重合体(D)を含有する、請求項3、4、5または6記載の室温硬化性組成物。

【請求項9】重合性不飽和基含有単量体(C)の一部または全部が、重合性不飽和基を有し、かつ、グリシジル基および/または式(1)で表される加水分解性ケイ素基を有する単量体である、請求項7または8記載の室温硬化性組成物。

【請求項10】重合体(A)の一部または全部が、式(1)中のaが1または2である加水分解性ケイ素基および式(1)中のaが3である加水分解性ケイ素基を併有する重合体である、請求項1、2、3、5、6、7、8または9記載の室温硬化性組成物。

【請求項11】重合体(A)が、式(1)中のaが1または2である加水分解性ケイ素基を有する重合体および式(1)中のaが3である加水分解性ケイ素基を有する重合体の両方を含有する、請求項1、2、3、5、6、7、8または9記載の室温硬化性組成物。

【請求項12】重合体(A)が、加水分解性ケイ素基として式(1)中のaが3である加水分解性ケイ素基のみを有する重合体である、請求項1、2、3、5、6、7、8または9記載の室温硬化性組成物。

【請求項13】さらに、硬化促進剤として一級有機アミン化合物を含有する、請求項1、2、5、6、7、8、9、10、11、および12記載の室温硬化性組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は湿分存在下で硬化する室温硬化性組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】末端に加水分解性ケイ素基を有する各種の重合体を硬化させてシーラント、接着剤などに使用する方法はよく知られており、工業的に有用な方法である。このような重合体のうち、特に主鎖がポリオキシアルキレンである重合体は、室温で液状であり、かつ硬化物が比較的低温でも柔軟性を保持し、シーラント、接着剤などに利用する場合好ましい特性を備えている。

【0003】そのような湿分硬化性の重合体としては、特公昭61-18582、特開平3-72527や特開平3-47825などに記載されている末端に加水分解性ケイ素基を有する重合体であって、伸びや柔軟性を保持するためにケイ素原子1つ当たり2つの加水分解性基が結合してなる加水分解性ケイ素基を有する重合体や、特公昭58-10418および特公昭58-10430

に記載されている、ケイ素原子1つ当たり3つの加水分解性基が結合してなる加水分解性ケイ素基を有する重合体であって、分子量が6000以下の比較的低分子量の重合体が知られている。

【0004】このような重合体に室温硬化性を付与するためにいわゆる硬化触媒を使用することが通常行われる。そのような硬化触媒としては、カルボン酸の金属塩など有機金属化合物、酸性または塩基性化合物などが知られており、なかでもスズのカルボン酸塩やその他の有機スズ化合物が一般的である。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】しかし、公知例として知られているジブチルスズジラウレート、ジブチルスズジアセテートなどの4価の有機スズ化合物を触媒として使用して重合体を硬化させた場合、硬化速度が十分に満足できるものではなく、特に硬化体の表面から遠い部分、いわゆる深部の硬化速度が不十分であり、また基材との接着性にも問題があった。

【0006】そのような欠点を解消する試みとして、特開昭61-141761にはジアルキルスズビスアセチルアセトナート化合物を硬化触媒として用いる方法が提案されており、室温および低温での硬化性が改善されている。しかし従来知られている上記文献に提案されている有機重合体との組み合わせでは重合体の硬化性に限界があり、表面層の硬化の速さに比べて内部の硬化性は充分ではないため、速硬化を求められる場合には未だに充分とはいえなかった。

【0007】また特公平1-58219には含酸素スズ化合物とエステル化合物との反応物を硬化触媒として用いる方法が提案されているが、従来知られている上記文献に提案の有機重合体との組み合わせでは、特に、低温での硬化性が充分ではなかった。

【0008】以上のように加水分解性ケイ素基を有する重合体に対して、その柔軟性や作業性を大きく悪化させることなく、深部硬化性や基材との接着性を改良できる組成が望まれていた。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明は、特定の硬化触媒を用いることにより、硬化性、特に接着性発現に至るまでの時間が短縮された室温硬化性組成物に関する下記の発明である。

【0010】下記式(1)で表される加水分解性ケイ素基を有する重合体であって、該重合体の一部または全部が式(1)のaが3である加水分解性ケイ素基を有する重合体である重合体(A)、および硬化触媒として下記のスズ化合物(K)～(N)から選ばれる少なくとも1種とを必須成分とする室温硬化性組成物に関する。

【0011】 $-SiX_3, R^1, \dots$ (1)

(式(1)中、 R^1 は炭素数1～20の置換または非置換の1価の有機基、Xは水酸基または加水分解性基、a

は1、2または3を示す。ただし、 R^1 が複数個存在するときは、それらの R^1 は同じでも異なってもよく、Xが複数個存在するときは、それらのXは同じでも異なってもよい。)

【0012】(スズ化合物)

(K) ジアルキルスズオキシドと R^2 [$COOR^2$]。

(R^2 は炭素数1～20の非置換のn価の炭化水素基であり、 R^3 は炭素数1～20の置換もしくは非置換の1価の有機基であり、nは1～6の整数である。)で表されるエステル化合物を反応させて得られるスズ化合物。

【0013】(K') ジアルキルスズオキシドとケイ酸エステル化合物とを反応させて得られるスズ化合物。

【0014】(L) ジアルキルスズオキシドとカルボン酸とアルコール化合物とを反応させて得られるスズ化合物。

【0015】(M) スズ化合物(K)と加水分解性基含有ケイ素化合物とを反応させて得られるスズ化合物。

【0016】(N) スズ化合物(L)と加水分解性基含有ケイ素化合物とを反応させて得られるスズ化合物。

【0017】(重合体(A)) 本発明において、重合体(A)の主鎖としては、ポリオキシアルキレン、ポリエステル、ポリカーボネート、ポリオレフィンなどが挙げられるが、本質的に主鎖がポリオキシアルキレンからなることが特に好ましい。以下、重合体(A)のうち主鎖がポリオキシアルキレンである重合体(以下、ポリオキシアルキレン重合体(B)という)について代表して説明する。

【0018】(ポリオキシアルキレン重合体(B)) 式(1)で表される加水分解性ケイ素基を有するポリオキシアルキレン重合体(B)は、たとえば特開平3-47825、特開平3-72527、特開平3-79627などに提案されている。ポリオキシアルキレン重合体(B)は以下に述べるように、官能基を有するポリオキシアルキレン重合体を原料とし、その末端に有機基を介してまたは介さずして加水分解性ケイ素基を導入して製造されることが好ましい。

【0019】原料ポリオキシアルキレン重合体としては、触媒の存在下かつ開始剤の存在下、環状エーテルなどを反応させて製造される水酸基末端のものが好ましい。開始剤としては1つ以上の水酸基を有するヒドロキシ化合物などが使用できる。環状エーテルとしてはエチレンオキシド、プロピレンオキシド、ブチレンオキシド、ヘキシレンオキシド、テトラヒドロフランなどが挙げられる。触媒としては、カリウム系化合物やセシウム系化合物などのアルカリ金属触媒、複合金属シアン化物錯体触媒、金属ポルフィリン触媒などが挙げられる。

【0020】本発明においては、原料ポリオキシアルキレン重合体として分子量8000～50000の高分子量のポリオキシアルキレン重合体を使用することが好ましい。したがってアルカリ触媒などを用いて製造した比

10

20

30

40

50

較的低分子量のポリオキシアルキレン重合体に塩化メチレンなどの多ハロゲン化合物を反応させることにより多量化して得られるポリオキシアルキレン重合体や複合金属シアン化物錯体触媒を用いて製造したポリオキシアルキレン重合体を使用することが好ましい。

【0021】また、特に重量平均分子量 (M_w) および数平均分子量 (M_n) の比 M_w/M_n が 1.7 以下のポリオキシアルキレン重合体を使用することが好ましく、 M_w/M_n は 1.6 以下であることがさらに好ましく、 M_w/M_n は 1.5 以下であることが特に好ましい。

【0022】本発明の加水分解性ケイ素基を有するポリオキシアルキレン重合体 (B) はこのようなポリオキシアルキレン重合体を原料としてさらに末端基を変性して加水分解性ケイ素基とすることによって得られる。原料ポリオキシアルキレン重合体の M_w/M_n が小さいほど、それを原料として得られるポリオキシアルキレン重合体 (B) を硬化させた場合、弾性率が同じものでも硬化物の伸びが大きく高強度となり、かつ重合体の粘度が低くなり作業性に優れる。このようなポリオキシアルキレン重合体のなかでは特に複合金属シアン化物錯体を触媒として開始剤の存在下、アルキレンオキシドを重合させて得られるものが特に好ましく、そのようなアルキレンオキシド重合体の末端を変性して加水分解性ケイ素基としたものが最も好ましい。

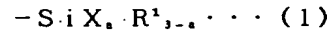
【0023】複合金属シアン化物錯体としては亜鉛ヘキサシアノコバルテートを主成分とする錯体が好ましく、なかでもエーテルおよび/またはアルコール錯体が好ましい。その組成は本質的に特公昭46-27250に記載されているものが使用できる。この場合、エーテルとしてはエチレングリコールジメチルエーテル (グリム)、ジエチレングリコールジメチルエーテル (ジグリム) などが好ましく、錯体の製造時の取り扱いの点からグリムが特に好ましい。アルコールとしてはトブタノールが好ましい。

【0024】原料ポリオキシアルキレン重合体の官能基数は2以上が好ましい。硬化物特性として柔軟性を大きくしたい場合には原料ポリオキシアルキレン重合体の官能基数は2または3が特に好ましい。良好な接着性や硬化性を得る場合には原料ポリオキシアルキレン重合体の官能基数は3~8が特に好ましい。原料ポリオキシアルキレン重合体としては、具体的にはポリオキシエチレン、ポリオキシプロピレン、ポリオキシブチレン、ポリオキシヘキシレン、ポリオキシテトラメチレンおよび2種以上の環状エーテルの共重合物が挙げられる。

【0025】特に好ましい原料ポリオキシアルキレン重合体は2~6価のポリオキシプロピレンポリオールであり、特にポリオキシプロピレングリオールとポリオキシプロピレントリオールである。また、下記 (イ) や (ニ) の方法に用いる場合、アリル末端ポリオキシプロピレンモノオールなどのオレフィン末端のポリオキシアルキレ

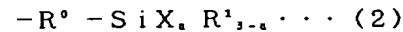
ン重合体も使用できる。

【0026】該ポリオキシアルキレン重合体 (B) は、分子鎖の末端または側鎖に下記式 (1) で表される加水分解性ケイ素基を有する。



(式 (1) 中、 R^1 は炭素数 1~20 の置換または非置換の 1 価の有機基であり、 X は水酸基または加水分解性基であり、 a は 1、2 または 3 である。ただし、 R^1 が複数個存在するときはそれらの R^1 は同じでも異なってもよく、 X が複数個存在するときはそれらの X は同じでも異なってもよい。)

【0027】式 (1) で表される加水分解性ケイ素基は、通常有機基を介して、原料ポリオキシアルキレン重合体に導入される。すなわち、ポリオキシアルキレン重合体 (B) は式 (2) で表される基を有することが好ましい。



(式 (2) 中、 R^0 は 2 価の有機基、 R^1 、 X 、 a は上記に同じ。)

【0028】式 (1)、(2) 中 R^1 は炭素数 1~20 の置換または非置換の 1 価の有機基であり、好ましくは炭素数 8 以下のアルキル基、フェニル基またはフルオロアルキル基であり、特に好ましくは、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基、フェニル基などである。 R^1 が複数個存在するときはそれらの R^1 は同じでも異なってもよい。

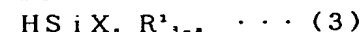
【0029】 X における加水分解性基としては、たとえばハロゲン原子、アルコキシ基、アシルオキシ基、アルケニルオキシ基、カルバモイル基、アミノ基、アミノオキシ基、ケトキシメート基などが挙げられる。

【0030】これらのうち炭素原子を有する加水分解性基の炭素数は 6 以下が好ましく、4 以下が特に好ましい。好ましい X としては炭素数 4 以下のアルコキシ基やアルケニルオキシ基、特にメトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基またはプロベニルオキシ基が例示できる。また X が複数個存在するときはそれらの X は同じでも異なってもよい。

【0031】 a は 1、2 または 3 である。重合体 1 分子中の加水分解性ケイ素基の数は 1~8 が好ましく、2~6 が特に好ましい。

【0032】原料ポリオキシアルキレン重合体へ加水分解性ケイ素基を導入する方法は特に限定されないが、たとえば以下の (イ)~(ニ) の方法で導入できる。

【0033】(イ) 水酸基を有するポリオキシアルキレン重合体の末端に、オレフィン基を導入した後、式 (3) で表されるヒドロシリル化合物を反応させる方法。



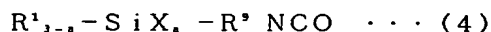
(式 (3) 中、 R^1 、 X 、 a は前記に同じ。)

【0034】オレフィン基を導入する方法としては、不

飽和基および官能基を有する化合物を、水酸基を有するポリオキシアルキレン重合体の末端水酸基に反応させて、エーテル結合、エステル結合、ウレタン結合またはカーボネート結合などにより結合させる方法が挙げられる。アルキレンオキシドを重合する際に、アリルグリシジルエーテルなどのオレフィン基含有エポキシ化合物を添加して共重合させることにより原料ポリオキシアルキレン重合体の側鎖にオレフィン基を導入する方法も使用できる。

【0035】また、ヒドロシリル化合物を反応させる際には、白金系触媒、ロジウム系触媒、コバルト系触媒、パラジウム系触媒、ニッケル系触媒などの触媒を使用できる。塩化白金酸、白金金属、塩化白金、白金オレフィン錯体などの白金系触媒が好ましい。また、ヒドロシリル化合物を反応させる反応は、30～150℃、好ましくは60～120℃の温度で数時間行うことが好ましい。

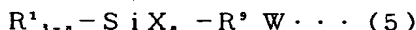
【0036】(ロ) 水酸基を有するポリオキシアルキレン重合体の末端に式(4)で表される化合物を反応させる方法。



(式(4)中、 R^1 、 X 、 a は前記に同じ。 R^2 は炭素数1～17の2価炭化水素基。)

上記反応の際には、公知のウレタン化触媒を用いてもよい。また上記反応は20～200℃、好ましくは50～150℃の温度で数時間行うことが好ましい。

【0037】(ハ) 水酸基を有するポリオキシアルキレン重合体の末端にトリレンジイソシアネートなどのポリイソシアネート化合物を反応させてイソシアネート基末端とした後、該イソシアネート基に式(5)で表されるケイ素化合物のW基を反応させる方法。



(式(5)中、 R^1 、 R^2 、 X 、 a は前記に同じ。Wは水酸基、カルボキシル基、メルカプト基およびアミノ基(1級または2級)から選ばれる活性水素含有基。)

【0038】(ニ) 水酸基を有するポリオキシアルキレン重合体の末端にオレフィン基を導入した後、そのオレフィン基と、Wがメルカプト基である式(5)で表されるケイ素化合物のメルカプト基を反応させる方法。

【0039】Wがメルカプト基である式(5)で表されるケイ素化合物としては、3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、3-メルカプトプロピルジメチルジメトキシシラン、3-メルカプトプロピルジメチルトリメトキシシラン、3-メルカプトプロピルトリエトキシシラン、などが挙げられる。

【0040】上記反応の際には、ラジカル発生剤などの重合開始剤を用いてもよく、場合によっては重合開始剤を用いることなく放射線や熱によって反応させてもよい。重合開始剤としては、たとえばパーオキシド系、アゾ系、またはレドックス系の重合開始剤や金属化合物触

媒などが挙げられる。重合開始剤としては具体的には、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル、2, 2'-アゾビス-2-メチルブチロニトリル、ベンゾイルパーオキシド、t-アルキルパーオキシエステル、アセチルパーオキシド、ジイソプロピルパーオキシカーボネートなどが挙げられる。また上記反応は20～200℃、好ましくは50～150℃で数時間～数十時間行うことが好ましい。

【0041】(主鎖がポリオキシアルキレン重合体以外である場合) 重合体(A)の主鎖が、ポリエステル、ポリカーボネートの場合、それぞれ水酸基末端のポリエステル、水酸基末端のポリカーボネートを原料として、ポリオキシアルキレン重合体(B)と同様の製法で製造できる。

【0042】主鎖がポリオレフィンの場合、ポリブタジエンポリオールや水添ポリブタジエンポリオールなどの水酸基末端のポリオレフィンを原料としてポリオキシアルキレン重合体(B)と同様の製法で製造できる。また、1, 4-ビス(1-クロロ-1-メチルエチル)ベンゼンを開始剤とし三塩化ホウ素を触媒としイソブチレンを重合させた後、脱塩化水素反応させて製造した、末端にイソプロペニル基を有するイソブチレン系重合体を原料として、ポリオキシアルキレン重合体(B)と同様の製法で製造できる。

【0043】(式(1)中のaが3である加水分解性ケイ素基) 本発明における重合体(A)は一部または全部が「式(1)中のaが3である加水分解性ケイ素基」(以下、「加水分解性ケイ素基(E)」という)を有する重合体であることを要する。

【0044】「加水分解性ケイ素基(E)」としては、式(1)中のXが炭素数4以下のアルコキシ基である基、すなわち、炭素数4以下のアルコキシ基を有するトリアルコキシシリル基が特に好ましい。トリアルコキシシリル基を有する重合体は非常に反応性が高く、特に初期の硬化速度が非常に速い。

【0045】通常、式(1)で表される加水分解性ケイ素基における加水分解反応においては、水との反応によりシラノール基を発生し($-SiX + H_2O \rightarrow -SiOH + HX$ で表されるシラノール基発生反応)、さらに生じたシラノール基どうしが縮合、またはシラノール基と加水分解性ケイ素基を縮合してシロキサン結合を生じる反応(縮合反応)によって進むと考えられている。いったんシラノール基が発生した後は、縮合反応は順調に進むと考えられる。トリアルコキシシリル基は、アルキルジアルコキシシリル基またはジアルキルアルコキシシリル基と比較して、シラノール基発生反応の初期における反応速度がきわめて速い。したがって、本発明の硬化性組成物は、短時間で十分な強度特性を発現し、特に接着性発現に至るまでの時間が短いという効果を有すると考えられる。

【0046】またトリアルコキシシリル基のうち、炭素数が小さいアルコキシ基を有するトリアルコキシシリル基の方が、炭素数の大きいアルコキシ基を有するトリアルコキシシリル基よりもシラノール基発生反応の初期における反応速度が速いため好ましく、トリメトキシシリル基、トリエトキシシリル基がより好ましく、トリメトキシシリル基がシラノール基発生反応の初期における反応速度がきわめて速いため最も好ましい。したがって、「加水分解性ケイ素基(E)」としてはトリメトキシシリル基であることが最も好ましい。また、重合体(A)中の、式(1)で表される加水分解性ケイ素基中における加水分解性ケイ素基(E)の割合は、用途、必要とする特性などに応じて変えうる。

【0047】重合体(A)が、該加水分解性ケイ素基として加水分解性ケイ素基(E)のみを有する重合体である場合、すなわち、重合体(A)における式(1)で表される加水分解性ケイ素基のほぼ100%(すなわち80~100%)が加水分解性ケイ素基(E)である場合には、硬化速度が大きいという効果があり、接着性発現に至る硬化性が特に優れた室温硬化性組成物が得られる。この場合、式(1)で表される加水分解性ケイ素基(E)の90~100%、特に95~100%が、加水分解性ケイ素基(E)であることが好ましい。

【0048】また、式(1)中のaが1または2である加水分解性ケイ素基と加水分解性ケイ素基(E)が混在している場合には、良好な伸び特性と速硬化性を両立しうる室温硬化性組成物が得られる。

【0049】この場合、重合体(A)における、式(1)で表される全加水分解性ケイ素基中の加水分解性ケイ素基(E)の割合が5~80%であることが好ましい。この割合を任意に変えることにより要求に応じた特性を自由に制御できる。すなわち加水分解性ケイ素基(E)の割合が5~50%のときは、硬化性を向上させるとともにシーラントなどで必要とされる良好な伸び特性や柔軟性を提供できる。また加水分解性ケイ素基(E)の割合が50~80%のときは、弾性接着剤などに必要とされる伸び特性を十分に確保できかつ飛躍的に硬化性を改善できる。

【0050】また、式(1)で表される加水分解性ケイ素基中において加水分解性ケイ素基(E)以外の加水分解性ケイ素基は式(1)中のaが2の加水分解性ケイ素基であることが特に好ましい。炭素数4以下のアルコキシ基を有するジアルコキシアルキルシリル基であることが特に好ましい。ジメトキシメチルシリル基が最も好ましい。

【0051】式(1)中のaが1または2である加水分解性ケイ素基と加水分解性ケイ素基(E)が混在した、重合体(A)を得る方法には、たとえば、下記の方法(ホ)、(ヘ)があり、(ホ)、(ヘ)の方法を併用してもよい。

(ホ) 重合体(A)として、式(1)中のaが1または2である加水分解性ケイ素基および加水分解性ケイ素基(E)を併有する重合体を使用する。

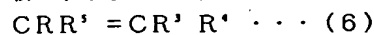
(ヘ) 重合体(A)として、式(1)中のaが1または2である加水分解性ケイ素基を有するポリオキシアルキレン重合体(B)および加水分解性ケイ素基(E)を有する重合体(A)の両方を使用する。

【0052】本発明における重合体(A)の分子量は、その使用される用途に応じて適当な値を選択できるが、重合体(A)の分子量は8000~50000であることが好ましい。

【0053】柔軟性が重視されるシーラントなどの用途には、分子量8000~50000の重合体为好ましい。分子量は、8000~25000であることが特に好ましく、12000~20000であることが最も好ましい。また強度が要求される接着剤などの用途には、分子量8000~30000の重合体为好ましい。8000より低い場合は硬化物が脆いものとなり30000を超える場合は高粘度のため作業性が著しく悪くなる。分子量は8000~20000であることがより好ましく、12000~20000であることが特に好ましい。

【0054】(重合性不飽和基含有単量体(C)を重合して得られる重合体(D))重合体(A)を必須成分とする、室温硬化性組成物は硬化性に優れる。本発明においては、重合体(A)のうち、ポリオキシアルキレン重合体(B)を使用する場合は、ポリオキシアルキレン重合体(B)が、さらに重合性不飽和基含有単量体(C)を重合して得られる重合体(D)を含有することが好ましい。重合体(D)を含有することにより、硬化反応の初期段階における接着性付与の効果、すなわち、接着強度を発現するまでの時間がきわめて短くなる効果が得られる。

【0055】重合性不飽和基含有単量体(C)の代表的なものとしては、たとえば下記式(6)で示される化合物が挙げられるが、これらに限定されない。



(式中、R、R'、R'、R'はそれぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子または1価の有機基である。)

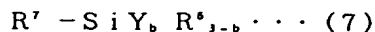
【0056】R、R'における有機基としては炭素数1~10の1価の置換または非置換の炭化水素基であることが好ましい。R、R'はそれぞれ水素原子であることがより好ましい。R'、R'における有機基は炭素数1~10の1価の置換または非置換の炭化水素基、アルコキシ基、カルボキシ基、アルコキシカルボニル基、シアノ基、シアノ基含有基、アルケニル基、アシルオキシ基、カルバモイル基、ビリジル基、グリシジルオキシ基またはグリシジルオキシカルボニル基であることが好ましい。R'は水素原子、ハロゲン原子または炭素数1~10の1価の置換または非置換の炭化水素基であること

が特に好ましい。

【0057】重合性不飽和基含有単量体(C)の具体例としては、スチレン、 α -メチルスチレン、クロロスチレンなどのスチレン系単量体；アクリル酸、メタクリル酸、アクリル酸メチル、メタクリル酸メチル、アクリル酸エチル、メタクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、メタクリル酸ブチル、アクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸ベンジル、メタクリル酸ベンジルなどのアクリル酸、メタクリル酸またはそのエステル、アクリルアミド、メタクリルアミドなどのアクリル系単量体；アクリロニトリル、2, 4-ジシアノブテン-1などのシアノ基含有単量体；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニルなどのビニルエステル系単量体；ブタジエン、イソプレン、クロロブレンなどのジエン系単量体；ビニルグリシジルエーテル、アリルグリシジルエーテル、メタリルグリシジルエーテル、グリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレートなどのグリシジル基含有単量体；およびこれら以外のオレフィン、不飽和エステル類、ハロゲン化オレフィン、ビニルエーテルなどが挙げられる。

【0058】重合性不飽和基含有単量体(C)は1種のみを使用してもよく2種以上を併用してもよい。シアノ基含有単量体、グリシジル基含有単量体またはスチレン系単量体を用いた場合、特にアクリロニトリル、グリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレートまたはスチレンを用いた場合には、さらに優れた接着性や機械物性を発現しうるので好ましい。また、特に硬化後にゴム弾性を要する場合には、アクリル酸エステルを用いるのが好ましい。

【0059】重合性不飽和基含有単量体(C)として式(1)で表される加水分解性ケイ素基を有する重合性単量体を使用できる。このような加水分解性ケイ素基を有する重合性単量体としては特に下記式(7)で表される化合物が好ましい。



(式(7)中、 R^1 は重合性不飽和基を有する1価の有機基であり、 R^a は炭素数1~20の置換または非置換の1価の有機基であり、Yは水酸基または加水分解性基であり、bは1, 2または3である。ただし、 R^a が複数個存在するときはそれらの R^a は同じでも異なってもよく、Yが複数個存在するときはそれらのYは同じでも異なってもよい。)

【0060】加水分解性ケイ素基を有する重合性単量体としては、加水分解性ケイ素基を有するビニル単量体、加水分解性ケイ素基を有するアクリル単量体などが挙げられる。具体的には下記のものが挙げられ、3-アクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン、3-メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシランが特に好ましい。

【0061】ビニルメチルジメトキシシラン、ビニルメ

チルジエトキシシラン、ビニルメチルジクロロシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリクロロシラン、トリシ(2-メトキシエトキシ)ビニルシランなどのビニルシラン類、3-アクリロイルオキシプロピルメチルジメトキシシラン、3-メタクリロイルオキシプロピルメチルジメトキシシラン、3-アクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン、3-アクリロイルオキシプロピルトリエトキシシラン、3-メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン、3-メタクリロイルオキシプロピルトリエトキシシランなどのアクリロイルオキシシラン類、メタクリロイルオキシシラン類など。

【0062】これらの他にも、たとえばケイ素原子を2~30個有するポリシロキサン化合物であって炭素-炭素2重結合および加水分解性基と結合したケイ素原子を併有する化合物も加水分解性ケイ素基を有する重合性単量体として使用できる。

【0063】上記の加水分解性ケイ素基を有する重合性単量体は1種のみを使用してもよく、2種以上を併用してもよい。加水分解性ケイ素基を有する重合性単量体を用いる場合、この単量体は重合性不飽和基含有単量体(C)100重量部中、0.01~20重量部用いるのが好ましい。

【0064】重合性不飽和基含有単量体(C)の一部または全部は、重合性不飽和基を有し、かつ、グリシジル基および/または式(1)で表される加水分解性ケイ素基を有する単量体であることが好ましい。

【0065】(重合体組成物)ポリオキシアルキレン重合体(B)が、さらに重合体(D)を含有する場合、ポリオキシアルキレン重合体(B)と重合体(D)とからなる重合体組成物は、以下に示す(ト)~(ル)の方法で製造できる。

【0066】(ト)ポリオキシアルキレン重合体(B)とあらかじめ重合性不飽和基含有単量体(C)を重合して得られる重合体(D)を混合する方法。

(チ)ポリオキシアルキレン重合体(B)中において重合性不飽和基含有単量体(C)の重合を行う方法。

(リ)不飽和基を含有するポリオキシアルキレン重合体(F)中において重合性不飽和基含有単量体(C)の重合を行った後、重合体(F)中の残存する不飽和基を式(1)で表される加水分解性ケイ素基に変換する方法。変換方法は不飽和基に式(3)で表されるヒドロシリル化合物を反応させる方法が好ましい。

(ヌ)ポリオキシアルキレン重合体(B)の前駆体中において重合性不飽和基含有単量体(C)の重合を行った後、前駆体をポリオキシアルキレン重合体(B)に変換する方法。

(ル)溶剤または希釈剤の存在下で重合性不飽和基含有単量体(C)の重合を行った後、ポリオキシアルキレン重合体(B)と混合し、必要に応じて次いで溶剤または

希釈剤を留去する方法。

【0067】溶剤は、重合性不飽和基含有単量体(C)の種類に応じて適宜選択しうる。希釈剤としては不飽和基含有ポリオキシアルキレン重合体(F)が好ましい。重合の際、溶剤または希釈剤中に不飽和基を含有するポリオキシアルキレン重合体(F)を存在させることもできる。

【0068】重合性不飽和基含有単量体(C)重合の際には、ラジカル発生剤などの重合開始剤を用いてもよく、場合によっては重合開始剤を用いることなく放射線や熱によって重合させてもよい。重合開始剤、重合温度、重合時間などについては、前記(二)で述べたのと同様である。

【0069】本発明において重合体(D)を用いる場合は、重量比でポリオキシアルキレン重合体(B)/重合体(D)が100/1~1/300となる範囲で使用されることが好ましい。100/1~1/100、さらに100/1~1/10の範囲で使用されるのが、作業性などの点で特に好ましい。

【0070】重合体(D)は、ポリオキシアルキレン重合体(B)中に、微粒子状に均一に分散していてもまた均一に溶解していてもよい。組成物の粘度や作業性を考慮した場合には微粒子状に均一に分散していることが好ましい。

【0071】本発明の効果を発現するために硬化触媒として下記のスズ化合物(K)~(N)から選ばれた少なくとも1種が必須である。硬化触媒としてスズ化合物(K)~(N)を使用しない場合、加水分解性ケイ素基の架橋反応の反応速度が充分でない。

【0072】(スズ化合物)

(K) ジアルキルスズオキシドと R^2 [COOR³]。 (R^2 は炭素数1~20の非置換のn価の炭化水素基であり、 R^3 は炭素数1~20の置換もしくは非置換の1価の有機基であり、nは1~6の整数である。) で表されるエステル化合物とを反応させて得られるスズ化合物。

(K') ジアルキルスズオキシドとケイ酸エステル化合物とを反応させて得られるスズ化合物。

(L) ジアルキルスズオキシドとカルボン酸とアルコール化合物とを反応させて得られるスズ化合物。

(M) スズ化合物(K)と加水分解性基含有ケイ素化合物とを反応させて得られるスズ化合物。

(N) スズ化合物(M)と加水分解性基含有ケイ素化合物とを反応させて得られるスズ化合物。

【0073】スズ化合物(K)、(K')、(L)の原料であるジアルキルスズオキシドとしては炭素数1~10のアルキル基を有するものを使用できる。アルキル基としては、メチル基、エチル基、n-プロピル基、i-プロピル基、n-ブチル基、n-アミル基、i-アミル基、n-ヘキシル基、シクロヘキシル基、n-オクチル

基、2-エチルヘキシル基、ラウリル基、ステアリル基、フェニル基などが挙げられる。

【0074】2個のアルキル基は同じでも異なってもよい。好ましくは、ジメチルスズオキシド、ジエチルスズオキシド、ジブチルスズオキシド、ジオクチルスズオキシド、ジフェニルスズオキシドなどである。

【0075】スズ化合物(K)の原料である R^2 [COOR³]。 (R^2 は炭素数1~20の非置換のn価の炭化水素基、 R^3 は炭素数1~20の置換もしくは非置換の1価の有機基、nは1~6の整数。) で表されるエステル化合物において、 R^2 はn価のカルボン酸 R^4 [COOH]。 から、n個のカルボキシル基を除いた基を示す。このようなカルボン酸としては芳香族カルボン酸、脂肪族カルボン酸、および脂環族カルボン酸などがある。nとしては1または2が特に好ましい。また、このうち、炭素数1~20のカルボン酸が好ましく、炭素数4~14のカルボン酸が特に好ましい。

【0076】具体的には安息香酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸などの芳香族カルボン酸、ラウリン酸、2-エチルヘキサノ酸、アジピン酸、ヘキサヒドロフタル酸、テトラヒドロフタル酸のような脂肪族カルボン酸、脂環族カルボン酸がある。

【0077】 R^3 としては炭素数1~20の置換もしくは非置換の1価の炭化水素基が好ましい。直鎖または分岐したアルキル基が挙げられる。 R^3 は R^3 OH (R^3 は炭素数1~20の置換もしくは非置換の1価の有機基) で表されるアルコールから水酸基を除いた基であることが好ましい。

【0078】スズ化合物(K)はジアルキルスズオキシドとエステル化合物とを加熱攪拌することにより得られる。両者の混合比は特に限定されず、ジアルキルスズオキシド1モルに対してエステル化合物0.25~3モルを反応させるのが好ましい。0.25モルより少ないと反応物が固化しやすく触媒として使用する際に問題であり、3モルより多い場合には、触媒としての活性が低くなる。

【0079】反応は室温から250℃の任意の温度で行いうる。100~180℃で行うのが好ましい。また、反応時にはトルエンなどの有機溶媒を用いてもよい。

【0080】スズ化合物(K')の原料であるケイ酸エステル化合物としては、テトラエチルシリケート、テトラメチルシリケートおよびこれらの部分加水分解物および部分加水分解縮合物などが挙げられる。

【0081】スズ化合物(K')は(K)の場合と同様ジアルキルスズオキシドとケイ酸エステル化合物とを加熱攪拌することにより得られる。両者の混合比は特に限定されず、ジアルキルスズオキシド1モルに対してケイ酸エステル化合物0.25~3モルを反応させるのが好ましい。0.25モルより少ないと反応物が固化しやすく触媒として使用する際に問題であり、3モルより多い

場合には、触媒としての活性が低くなる。

【0082】反応は室温から250℃の任意の温度で行いうる。100～180℃で行うのが好ましい。また、反応時にはトルエンなどの有機溶媒を用いてもよい。

【0083】スズ化合物(L)の原料であるカルボン酸としては、上記R² [COOH]。(R²は炭素数1～20の非置換のn価の炭化水素基、nは1～6の整数。)で表されるカルボン酸が好ましい。

【0084】アルコール化合物はモノオールでもポリオールでもよい。脂肪族アルコール、脂環族アルコール、芳香族アルコールおよび分子内にエーテル結合を有するアルコールが挙げられる。

【0085】具体的にはメタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、ブタノール、ヘキサノール、2-エチルヘキサノール、ラウリルアルコール、シクロヘキサノール、フェノール、ノニルフェノール、エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、グリセリンなどが挙げられる。

【0086】スズ化合物(L)はジアルキルスズオキシドとカルボン酸とアルコール化合物とをトルエンなどの有機溶媒とともに加熱攪拌し、還流させて副生する水を除去することにより得られる。

【0087】ジアルキルスズオキシドとカルボン酸とアルコール化合物との混合比は、スズ化合物(K)、(K')の場合と同様限定されず、ジアルキルスズオキシド1モルに対して、カルボン酸0.25～3モルが好ましい。アルコール化合物はカルボン酸に対してなどモルかあるいは若干過剰にするのが好ましい。

【0088】スズ化合物(M)、(N)の原料である加水分解性基含有ケイ素化合物としては水酸基および/または加水分解性基の結合したケイ素原子を含む加水分解性ケイ素基を有する低分子化合物を使用でき、分子量1000以下であることが好ましい。特に、下記一般式(5)で表されるケイ素化合物が好ましい。

R^a, SiX^1, \dots (8)

(一般式(5)中、R^aは炭素数1～20の置換または非置換の1価の炭化水素基であり、X¹は水酸基または加水分解性基であり、bは0～3の整数である。R^aが複数個存在するときは同じでも異なってもよく、X¹が複数個存在するときは同じでも異なってもよい。)

【0089】R^aは炭素数1～20の置換もしくは非置換の1価の炭化水素基であり、好ましくは炭素数8以下のアルキル基、フェニル基またはフルオロアルキル基である。特に好ましくは、メチル基、エチル基、プロピル基、ブロベニル基、ブチル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基、フェニル基などである。

【0090】X¹は水酸基または加水分解性基であり、加水分解性基としては、たとえばハロゲン原子、アルコ

キシ基、アシルオキシ基、アミド基、アミノ基、アミノオキシ基、ケトキシメート基がある。これらのうち炭素原子を有する加水分解性基の炭素数は6以下、特に4以下が好ましい。好ましいX¹としては炭素数4以下の低級アルコキシ基、特にメトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基などが例示できる。

【0091】具体的にはテトラエチルシリケート、テトラメチルシリケートなどのテトラアルコキシシラン類；トリメトキシメチルシラン、トリエトキシメチルシラン、トリメトキシビニルシラン、トリエトキシビニルシラン、トリメトキシフェニルシラン、トリエトキシフェニルシラン、などのトリアルコキシシラン類；ジメトキシジメチルシラン、ジエトキシジメチルシラン、ジメトキシジフェニルシラン、ジエトキシジフェニルシランなどのジアルコキシシラン類；メトキシトリメチルシラン、エトキシトリメチルシラン、フェノキシトリメチルシランなどのモノアルコキシシラン類、またはそれらの加水分解物もしくは部分加水分解物が挙げられる。

【0092】また、クロロトリメチルシラン、ジクロロジメチルシランなどのクロロシラン、ジメチルジアセトキシシラン、ビニルトリアセトキシシランなどのアセトキシシラン、N-トリメチルシリルアセトアミドなど、またはそれらの加水分解物もしくは部分加水分解物も挙げられる。

【0093】取り扱いの容易さや、硬化体の物性への影響を考えるとアルコキシシラン類、特にジアルコキシシラン類、トリアルコキシシラン類が好ましい。また、これらのケイ素化合物の部分縮合物も使用できる。

【0094】スズ化合物(M)はスズ化合物(K)と加水分解性基含有ケイ素化合物とを任意の温度で攪拌することにより得られる。スズ化合物(K)と加水分解性基含有ケイ素化合物の混合比は特に限定されず、スズ化合物(K)中のスズ原子1モルに対して加水分解性基含有ケイ素化合物中のケイ素原子が0.1～2モルとなる割合が好ましい。

【0095】スズ化合物(N)はスズ化合物(L)と加水分解性基含有ケイ素化合物を任意の温度で攪拌することにより得られる。スズ化合物(L)と加水分解性基含有ケイ素化合物の混合比は特に限定されず、スズ化合物(L)中のスズ原子1モルに対して加水分解性基含有ケイ素化合物中のケイ素原子が0.1～2モルとなる割合が好ましい。

【0096】本発明では、スズ化合物(K)～(N)から選ばれる少なくとも1種からなる硬化触媒を重合体(A)または重合体(A)と重合体(B)の合計100重量部に対して0.01～10重量部用いるのが好ましい。組成物の硬化性と貯蔵安定性のバランスを考えると0.1～5重量部用いるのが特に好ましい。

【0097】その他の硬化触媒を併用して硬化速度を制御できる。そのような硬化触媒としては、チタン酸アル

10

20

30

40

50

キルエステル、有機ケイ素チタン酸塩、およびジブチルスズジラウレートなどのような各種金属のカルボン酸の塩、有機鉛体、各種の酸および塩基物質が使用できる。具体的には、2-エチルヘキサン酸スズ、2-エチルヘキサン酸鉛やジアルキルスズジカルボン酸塩などの金属塩、有機アミン、ジブチルアミン-2-エチルヘキソエートなどのようなアミン塩、などが挙げられる。

【0098】このような化合物のなかでも特に一級有機アミン化合物は前記スズ化合物(K)、(K')、

(L)、(M)、(N)と併用すると硬化性組成物の硬化速度を速くすることが可能である。そのような有機アミンとしてはオクチルアミン、ラウリルアミン、シクロヘキシルアミンのような脂肪族および脂環族一級アミン、一級アミノ基含有シランカップリング剤などが使用できる。

【0099】(室温硬化性組成物)本発明の室温硬化性組成物は、下記の添加剤を含むことも可能である。以下、添加剤について説明する。

【0100】(充填剤)充填剤としては公知の充填剤が使用できる。充填剤の使用量は重合体(A)または重合体(A)と重合体(B)の合計100重量部に対して0.001~1000重量部、特に50~250重量部が好ましい。充填剤の具体例としては以下のものが挙げられる。これらの充填剤は単独で用いてもよく、2種以上併用してもよい。

【0101】表面を脂肪酸または樹脂酸系有機物で表面処理した炭酸カルシウム、該炭酸カルシウムをさらに微粉末化した平均粒径1μm以下の膠質炭酸カルシウム、沈降法により製造した平均粒径1~3μmの軽質炭酸カルシウム、平均粒径1~20μmの重質炭酸カルシウムなどの炭酸カルシウム類、フェームドシリカ、沈降性シリカ、無水ケイ酸、含水ケイ酸およびカーボンブラック、炭酸マグネシウム、ケイソウ土、焼成クレー、クレー、タルク、酸化チタン、ベントナイト、有機ベントナイト、酸化第二鉄、酸化亜鉛、活性亜鉛華、シラスバルーン、ガラスバルーン、木粉、パルプ、木綿チップ、マイカ、くるみ殻粉、もみ殻粉、グラファイト、アルミニウム微粉末、フリント粉末などの粉体状充填剤。石綿、ガラス繊維、ガラスフィラメント、炭素繊維、ケブラー繊維、ポリエチレンファイバーなどの繊維状充填剤。

【0102】(可塑剤)可塑剤としては公知の可塑剤が使用できる。可塑剤の使用量は重合体(A)または重合体(A)と重合体(B)の合計100重量部に対して0.001~1000重量部が好ましい。可塑剤の具体例としては以下のものが挙げられる。

【0103】フタル酸ジオクチル、フタル酸ジブチル、フタル酸ブチルベンジルなどのフタル酸エステル類。アジピン酸ジオクチル、コハク酸ビス(2-メチルノニル)、セバシン酸ジブチル、オレイン酸ブチルなどの脂肪族カルボン酸エステル。ペンタエリスリトールエステ

ルなどのアルコールエステル類。リン酸トリオクチル、リン酸トリクレジルなどのリン酸エステル類。エポキシ化大豆油、4,5-エポキシヘキサヒドロフタル酸ジオクチル、エポキシステアリン酸ベンジルなどのエポキシ可塑剤。塩素化パラフィン。2塩基酸と2価アルコールとを反応させてなるポリエステル類などのポリエステル系可塑剤。ポリオキシプロピレングリコールやその誘導体などのポリエーテル類、ポリ-α-メチルスチレン、ポリスチレンなどのスチレン系のオリゴマー類、ポリブタジエン、ブタジエン-アクリロニトリル共重合体、ポリクロロブレン、ポリイソブレン、ポリブテン、水添ポリブテン、エポキシ化ポリブタジエンなどのオリゴマー類などの高分子可塑剤。

【0104】(接着性付与剤)さらに接着性を改良する目的で接着性付与剤が用いられる。これらの接着性付与剤としては(メタ)アクリロイルオキシ基含有シラン類、アミノ基含有シラン類、メルカプト基含有シラン類、エポキシ基含有シラン類、カルボキシル基含有シラン類などのシランカップリング剤が挙げられる。

【0105】(メタ)アクリロイルオキシ基含有シラン類としては、3-メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン、3-アクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン、3-メタクリロイルオキシプロピルメチルジメトキシシランなどが挙げられる。

【0106】アミノ基含有シラン類としては、3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルトリエトキシシラン、3-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルトリエトキシシラン、3-ウレイドプロピルトリエトキシシラン、N-(N-ビニルベンジル-2-アミノエチル)-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-アニリノプロピルトリメトキシシランなどが挙げられる。

【0107】メルカプト基含有シラン類としては、3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、3-メルカプトプロピルトリエトキシシラン、3-メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン、3-メルカプトプロピルメチルジエトキシシランなどが挙げられる。

【0108】エポキシ基含有シラン類としては、3-グリシジルオキシプロピルトリメトキシシラン、3-グリシジルオキシプロピルメチルジメトキシシラン、3-グリシジルオキシプロピルトリエトキシシランなどが挙げられる。

【0109】カルボキシル基含有シラン類としては、2-カルボキシエチルトリエトキシシラン、2-カルボキシエチルフェニルビス(2-メトキシエトキシ)シラン、N-(N-カルボキシルメチル-2-アミノエチル)-3-アミノプロピルトリメトキシシランなどが挙

げられる。

【0110】また2種以上のシランカップリング剤を反応させて得られる反応物を用いてもよい。反応物の例としてはアミノ基含有シラン類とエポキシ基含有シラン類との反応物、アミノ基含有シラン類と(メタ)アクリロイルオキシ基含有シラン類との反応物、エポキシ基含有シラン類とメルカプト基含有シラン類の反応物、メルカプト基含有シラン類どうしの反応物などが挙げられる。これらの反応物は該シランカップリング剤を混合し室温〜150℃の温度範囲で1〜8時間攪拌することによって容易に得られる。

【0111】上記の化合物は単独で使用してもよく、2種類以上併用してもよい。シランカップリング剤の使用量は重合体(A)、または重合体(A)と重合体(B)の合計100重量部に対して0〜30重量部が好ましい。

【0112】接着性付与剤として、エポキシ樹脂を添加してもよい。また必要に応じてさらにエポキシ樹脂硬化剤を併用してもよい。本発明の組成物に添加しうるエポキシ樹脂としては、一般のエポキシ樹脂が挙げられる。具体的には以下のものが例示できる。使用量は重合体(A)、または重合体(A)と重合体(B)の合計100重量部に対して0〜100重量部が好ましい。

【0113】ビスフェノールA-ジグリシジルエーテル型エポキシ樹脂、ビスフェノールF-ジグリシジルエーテル型エポキシ樹脂、テトラブプロモビスフェノールA-ジグリシジルエーテル型エポキシ樹脂などの難燃型エポキシ樹脂、ノボラック型エポキシ樹脂、水添ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールA-プロピレンオキシド付加物のグリシジルエーテル型エポキシ樹脂、4-ジグリシジロキシ安息香酸グリシジル、フタル酸ジグリシジル、テトラヒドロフタル酸ジグリシジル、ヘキサヒドロフタル酸ジグリシジルなどのジグリシジルエステル系エポキシ樹脂、m-アミノフェノール系エポキシ樹脂、ジアミノジフェニルメタン系エポキシ樹脂、ウレタン変性エポキシ樹脂、各種脂環式エポキシ樹脂、N,N-ジグリシジリアニリン、N,N-ジグリシジルー-オ-トルイジン、トリグリシジリスシアヌレート、ポリアルキレングリコールジグリシジルエーテル、グリセリンなどの多価アルコールのグリシジルエーテル、ヒダントイン型エポキシ樹脂、石油樹脂などの不飽和重合体のエポキシ化物などの一般に使用されているエポキシ樹脂やエポキシ基を含有するビニル系重合体など。

【0114】また本発明の組成物に上記エポキシ樹脂の硬化剤(または硬化触媒)を併用してもよい。このような硬化剤としては一般に用いられるエポキシ樹脂用硬化剤が挙げられる。具体的には以下のものが例示できる。使用量はエポキシ樹脂に対して0.1〜300重量部が好ましい。

【0115】トリエチレンテトラミン、テトラエチレン

ペンタミン、ジエチルアミノプロピルアミン、N-アミノエチルピペラジン、m-キシリレンジアミン、m-フェニレンジアミン、ジアミノジフェニルメタン、ジアミノジフェニルスルホン、イソホロレンジアミン、2,4,6-トリス(ジメチルアミノメチル)フェノールなどのアミン類またはそれらの塩類、またはケチミン化合物などのブロックドアミン類、ポリアミド樹脂、イミダゾール類、ジシアンジアミド類、三フッ化ホウ素錯化合物類、無水フタル酸、ヘキサヒドロフタル酸無水物、テトラヒドロフタル酸無水物、ドデセニルコハク酸無水物、ピロメリット酸無水物などのカルボン酸無水物、フェノキシ樹脂、カルボン酸類、アルコール類、エポキシ基と反応しうる基を平均して分子内に少なくとも1個有するポリアルキレンオキシド系重合体(末端アミノ化ポリオキシプロピレングリコール、末端カルボキシル化ポリオキシプロピレングリコールなど)、末端が水酸基、カルボキシル基、アミノ基などで修飾されたポリブタジエン、水添ポリブタジエン、アクリロニトリル-ブタジエン共重合体、アクリル系重合体などの液状末端官能基含有重合体など。

【0116】(溶剤)また本発明の組成物を硬化性組成物として用いる場合、粘度の調整、組成物の保存安定性向上を目的として、溶剤を添加することもできる。溶剤の使用量は重合体(A)、または重合体(A)と重合体(B)の合計100重量部に対して0.001〜500重量部が好ましい。

【0117】溶剤としては脂肪族炭化水素類、芳香族炭化水素類、ハロゲン化炭化水素類、アルコール類、ケトン類、エステル類、エーテル類、エステルアルコール類、ケトンアルコール類、エーテルアルコール類、ケトンエーテル類、ケトンエステル類、エステルエーテル類を使用できる。アルコール類は、本発明の組成物を長期に保存する場合、保存安定性が向上するので好ましい。アルコール類としては、炭素数1〜10のアルキルアルコールが好ましく、メタノール、エタノール、イソプロパノール、イソペンチルアルコール、ヘキシルアルコールなどが特に好ましい。

【0118】(脱水剤)また本発明の硬化性組成物の貯蔵安定性をさらに改良するために、硬化性や柔軟性に悪影響を及ぼさない範囲で少量の脱水剤を添加できる。脱水剤の使用量は重合体(A)、または重合体(A)と重合体(B)の合計100重量部に対して0.001〜30重量部が好ましい。

【0119】具体的には、オルトギ酸メチル、オルトギ酸エチルなどのオルトギ酸アルキル、オルト酢酸メチル、オルト酢酸エチルなどのオルト酢酸アルキル、メチルトリメトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、テトラメトキシシラン、テトラエチルシリケートなどの加水分解性有機シリコン化合物、加水分解性有機チタン化合物などを使用しうる。ビニルトリメトキシシラン、テ

トラエチルシリケートがコスト、効果の点から特に好ましい。

【0120】(チキソ性付与剤) また垂れ性の改善のためチキソ性付与剤を使用してもよい。このようなチキソ性付与剤としては水添ひまし油、脂肪酸アミドなどが用いられる。

【0121】(老化防止剤) また、老化防止剤としては、一般に用いられている酸化防止剤、紫外線吸収剤、光安定剤が適宜用いられる。ヒンダードアミン系、ベンゾトリアゾール系、ベンゾフェノン系、ベンゾエート系、シアノアクリレート系、アクリレート系、ヒンダードフェノール系、リン系、硫黄系の各化合物を適宜使用できる。

【0122】(その他) また塗料の密着性や表面タックを長期にわたり改善する目的で、空気酸化硬化性化合物や光硬化性化合物を添加できる。空気酸化硬化性化合物の使用量は重合体(A)、または重合体(A)と重合体(B)の合計100重量部に対して0.001~50重量部、光硬化性化合物の使用量は重合体(A)または重合体(A)と重合体(B)の合計100重量部に対して0.001~50重量部が好ましい。

【0123】このような空気酸化硬化性化合物としては桐油、アマニ油などに代表される乾性油や、該化合物を変性して得られる各種アルキッド樹脂、乾性油により変性されたアクリル系重合体、シリコーン樹脂、ポリブタジエン、炭素数5~8のジェンの重合体や共重合体などのジェン系重合体、さらには該重合体や共重合体の各種変性物(マレイン化変性、ポイル油変性など)などが挙げられる。光硬化性化合物としては、多官能アクリレート類が通常用いられる。その他、顔料には酸化鉄、酸化クロム、酸化チタンなどの無機顔料およびフタロシアニンブルー、フタロシアニングリーンなどの有機顔料が挙げられる。

【0124】本発明の室温硬化性組成物は、シーラント、防水材、接着剤、コーティング剤などに使用でき、特に硬化物自体の十分な凝集力と被着体への動的追従性が要求される用途に好適である。

【0125】

【実施例】製造例1~12、14~23で製造した重合体(P1~P12、P14~P23)を用いて、硬化物を作製した実施例および比較例を以下に示す。なお、部とは重量部を示す。製造例1~12において、水酸基価換算分子量とは、原料である水酸基を有するポリオキシアルキレン重合体の水酸基価から換算した分子量を示す。 M_w/M_n はゲルパーミエーションクロマトグラフにより溶媒としてテトラヒドロフランを用いて測定した値である。検量線はポリオキシアルキレンポリオールを用いて作成した。製造例14~23においては、分子量はゲルパーミエーションクロマトグラフにより溶媒としてテトラヒドロフランを用いて測定した。検量線はポリ

スチレンを用いて作成した。

【0126】(製造例1) グリセリンを開始剤とし亜鉛ヘキサシアノコバルテート-グライム錯体触媒の存在下プロピレンオキシドを反応させた。水酸基価換算分子量17000、かつ $M_w/M_n=1.3$ のポリオキシプロピレントリオールにナトリウムメトキシドのメタノール溶液を添加し、加熱減圧下メタノールを留去してポリプロピレンオキシドの末端水酸基をナトリウムアルコキシドに変換した。次に塩化アリルを反応させた。未反応の塩化アリルを除去し、精製して、アリル基末端ポリプロピレンオキシドを得た(これを重合体U1とする。)。残存する水酸基を水酸基価の測定法で分析したところ0.01ミリモル/gであった。重合体U1に対しヒドロシリル化合物であるトリメトキシシランを白金触媒の存在下反応させ、末端に平均2.4個のトリメトキシシリル基を有する重合体P1を得た。

【0127】(製造例2) プロピレングリコールを開始剤とし亜鉛ヘキサシアノコバルテート-グライム錯体触媒の存在下プロピレンオキシドを反応させて得られた水酸基価換算分子量17000、かつ $M_w/M_n=1.3$ のポリオキシプロピレングリコールを用い、製造例1と同様の方法で末端にアリル基を有するポリプロピレンオキシドを得た(残存する水酸基は、0.01ミリモル/g)。この反応物に対しヒドロシリル化合物であるトリメトキシシランを白金触媒の存在下反応させ、末端に平均1.6個のトリメトキシシリル基を有する重合体P2を得た。

【0128】(製造例3) ソルビトールを開始剤とし亜鉛ヘキサシアノコバルテート-グライム錯体触媒の存在下プロピレンオキシドを反応させて得られた水酸基価換算分子量15000、かつ $M_w/M_n=1.3$ のポリオキシプロピレンヘキサオールを用い、製造例1と同様の方法で末端にアリル基を有するポリプロピレンオキシドを得た(残存する水酸基は、0.01ミリモル/g)。この反応物に対しヒドロシリル化合物であるトリメトキシシランを白金触媒の存在下反応させ、末端に平均4.8個のトリメトキシシリル基を有する重合体P3を得た。

【0129】(製造例4) 製造例1で製造した重合体U1に対し、ヒドロシリル化合物であるメチルジメトキシシランとトリメトキシシランとをモル比にして30対70の割合に混合した混合物を白金触媒の存在下反応させ、末端に平均0.7個のメチルジメトキシシリル基と平均1.7個のトリメトキシシリル基を併有する重合体P4を得た。

【0130】(製造例5) 製造例1で製造した重合体U1に対し、シリル化合物である3-メルカプトプロピルトリメトキシシランを、重合開始剤である2,2'-アゾビス-2-メチルプロピロニトリルを用いて反応させ、末端に平均2.4個のトリメトキシシリル基を有する重

合体P5を得た。

【0131】(製造例6)グリセリンを開始剤として亜鉛ヘキサシアノコバルテート触媒を用いてプロビレンオキシドの重合を行い、水酸基価換算分子量17000、かつ $M_w/M_n = 1.3$ のポリオキシプロビレントリオールを得た後、精製した。これにイソシアネートプロビルトリメトキシシランを加え、ウレタン化反応を行い末端をトリメトキシシリル基に変換して、末端に平均2.4個のトリメトキシシリル基を有する分子量18000の重合体P6を得た。

【0132】(製造例7)製造例1で製造した重合体U1に対し、ヒドロシリル化合物であるメチルジメトキシシランを白金触媒の存在下反応させ、末端に平均2.4個のメチルジメトキシシリル基を有する重合体P7を得た。

【0133】また本反応でヒドロシリル化合物としてメチルジメトキシシランの代わりにメチルジエトキシシランを白金触媒の存在下反応させて、重合体P7の代わりにメチルジエトキシシリル基を、平均2.4個有する重合体P7Eを得た。

【0134】(製造例8)プロビレングリコールを開始剤とし亜鉛ヘキサシアノコバルテート-グライム錯体触媒の存在下プロビレンオキシドを反応させて得られた水酸基価換算分子量7000、かつ $M_w/M_n = 1.2$ のポリオキシプロビレンジオールを用い、製造例1と同様の方法で末端にアシル基を有するポリプロビレンオキシドを得た(残存する水酸基は、0.01ミリモル/g)。この反応物に対しヒドロシリル化合物であるメチルジメトキシシランを白金触媒の存在下反応させ、末端に平均1.6個のメチルジメトキシシリル基を有する重合体P8を得た。

【0135】(製造例9)プロビレングリコールを開始剤とし亜鉛ヘキサシアノコバルテート-グライム錯体触媒の存在下プロビレンオキシドを反応させて得られた水酸基価換算分子量7000、かつ $M_w/M_n = 1.2$ のポリオキシプロビレンジオールを用い、製造例1と同様の方法で末端にアシル基を有するポリプロビレンオキシドを得た(残存する水酸基は、0.01ミリモル/g)。この反応物に対しヒドロシリル化合物であるトリメトキシシランを白金触媒の存在下反応させ、末端に平均1.6個のトリメトキシシリル基を有する重合体P9を得た。

【0136】(製造例10)水酸化カリウム触媒を用いて得られた水酸基価換算分子量3000のポリオキシプロビレンジオールにナトリウムメトキシドのメタノール溶液を添加し、加熱減圧下メタノールを留去して末端水酸基をナトリウムアルコキシドに変換した。次にクロロプロモメタンと反応させて高分子量化を行った後、続いて塩化アシルを反応させた。未反応の塩化アシルを除去し、精製して、末端にアシルオキシ基を有するポリプロ

ビレンオキシド($M_w/M_n = 1.9$)を得た(残存する水酸基は、0.01ミリモル/g)。これにヒドロシリル化合物であるトリメトキシシランを白金触媒の存在下に反応させて末端に平均1.6個のトリメトキシシリル基を有する分子量7000の重合体P10を得た。

【0137】(製造例11)水酸化カリウム触媒を用いて得られた水酸基価換算分子量6000、かつ $M_w/M_n = 1.9$ のポリオキシプロビレンジオールを用い、製造例1と同様の方法で末端にアシルオキシ基を有するポリプロビレンオキシドを得た(残存する水酸基は、0.01ミリモル/g)。これにヒドロシリル化合物であるトリメトキシシランを白金触媒の存在下に反応させて、末端に平均1.6個のトリメトキシシリル基を有する重合体P11を得た。

【0138】(製造例12)製造例1で製造した重合体U1に対し、ヒドロシリル化合物であるトリエトキシシランを白金触媒の存在下反応させ、末端に平均2.4個のトリエトキシシリル基を有する重合体P12を得た。

【0139】(製造例13-1)還流冷却管と攪拌機を取り付けたガラスの三口フラスコにジブチルスズオキシド1モルと2-エチルヘキサン酸エチル0.5モルを加え窒素雰囲気下で攪拌しながら、120℃で3時間加熱して均一の淡黄色液体状のスズ化合物(K1)を得た。

【0140】(製造例13-2)還流冷却管と攪拌機を取り付けたガラスの三口フラスコにジブチルスズオキシド0.2モルとフタル酸ジ(2-エチルヘキシル)0.4モルを加えて、120℃で5時間加熱して均一の淡黄色透明のスズ化合物(K2)を得た。

【0141】(実施例1~15および比較例1~3)重合体P1~P12のうち、表1~3に示す重合体100部に対し、炭酸カルシウムを150部、フタル酸ジオクチルを50部、チキソ性付与剤を3部、フェノール系酸化防止剤を1部、3級ヒンダードアミン系光安定剤を1部、および紫外線吸収剤を1部加え窒素雰囲気下で混練した後、表1~3に示すスズ化合物を2部加えてさらに混練して、硬化性組成物を得た。ただし実施例6はP1/P7=7/3(重量比)で混合した混合物100部を使用した。比較例2は上記スズ化合物の代わりにジブチルスズジラウレート(DBTDL)2部を用いた。またスズ化合物K3は、ジブチルスズオキシドとテトラエチルシリケートとの反応物を示す。実施例9は、助触媒としてラウリルアミン(LA)1部を使用する。以下の試験を行った結果を表1~3に示す。

【0142】<50%引張応力および接着破壊状態>JIS A5758に準拠して、被着体としてアルミニウム板を用いH型引張試験サンプルを作製した。標準状態で14日間、さらに30℃で14日間養生した後、引張試験を行い50%引張応力(単位: kg/cm²)および破壊時の基材との破壊状態を測定した。破壊状態とし

ては、凝集破壊（CF）が最も好ましく、ついで薄層凝集破壊（TCF）が好ましく、界面破壊（AF）は接着性が不充分であるため好ましくないことを示す。

【0143】＜針入度＞直径4 cmの円筒形のカップ中に4 cmの厚みになるように硬化性組成物を流し込み、20℃で65%湿度の雰囲気下に6時間放置した。その後、JIS K2530に準拠した針入度計を用い、アスファルト用1.25 gの針を使用して表面から深さ方向への硬化の様子をみた。すなわち鉛直方向上方から下方への5秒間の針の進入度（針入度、単位：cm）を測定した。針入度が大きい方が表面からの硬化が進んでいないことを表している。

【0144】（製造例14）特開平1-170681に記載された方法に基づき1,4-ビス（1-クロロ-1-メチルエチル）ベンゼンを開始剤として三塩化ホウ素を触媒としてイソブチレンを重合させた後脱塩化水素して製造した両末端に約92%の割合でイソプロペニル基を有する分子量が約5000のイソブチレン系重合体に塩化白金酸を触媒としてトリクロロシランを90℃12時間で反応させ、さらにオルトギ酸メチルとメタノールを反応させることで末端にトリメトキシシリル基を有するポリイソブチレン系重合体P14を得た。

【0145】（製造例15）特開平1-170681に記載された方法に基づき1,4-ビス（1-クロロ-1-メチルエチル）ベンゼンを開始剤として三塩化ホウ素を触媒としてイソブチレンを重合させた後脱塩化水素して製造した両末端に約92%の割合でイソプロペニル基を有する分子量が約5000のイソブチレン系重合体に塩化白金酸を触媒としてメチルジクロロシランを90℃12時間で反応させ、さらにオルトギ酸メチルとメタノールを反応させることで末端にメチルジメトキシシリル基を有するポリイソブチレン系重合体P15を得た。

【0146】（製造例16）末端に水酸基を有する水添ポリブタジエン（ポリテールHA、三菱化学社製）の末端水酸基に対して90モル%の3-イソシアネートプロピルトリメトキシシランを反応させて、末端にトリメトキシシリル基を有する水添ポリブタジエン重合体P16を得た。

【0147】（製造例17）末端に水酸基を有する水添ポリブタジエン（ポリテールHA、三菱化学社製）の末端水酸基に対して90モル%の3-イソシアネートプロピルメチルジメトキシシランを反応させて、末端にメチルジメトキシシリル基を有する水添ポリブタジエン重合体P17を得た。

【0148】（実施例16～18および比較例4、5）重合体P14～P17のうち、表4に示す重合体100部に対し、脂肪酸表面処理炭酸カルシウムを100部、重質炭酸カルシウムを50部、可塑剤として高沸点炭化水素系可塑剤（日本石油化学（株）のハイゾール）を50部、チキソ性付与剤を3部、硫酸ナトリウム水和物5

部を添加し、フェノール系酸化防止剤を1部、3級ヒンダードアミン系光安定剤を1部、および紫外線吸収剤を1部加え窒素雰囲気下で混練した後、表4に示すスズ化合物を2部加えてさらに混練して、硬化性組成物を得た。ただし実施例18はP14/P15=7/3（重量比）で混合した混合物100部を使用した。

【0149】得られた硬化性組成物を使用して（実施例1～15および比較例1～3）同様の試験を行った結果を表4（実施例16～18および比較例4、5）に示す。

【0150】（製造例18）重合体P1の100gを攪拌機つきの反応器に入れて100℃に加熱し、そこへ滴下ロートから、アクリロニトリル15gとスチレン15gおよび2,2'-アゾビスイソブチロニトリル0.3gの溶液を攪拌しながら3時間かけて添加した。さらに2時間100℃で加熱攪拌を続けてから、減圧下で脱揮操作を行い、白濁状の重合体混合物P18を得た。

【0151】（製造例19）原料を重合体P1（トリメトキシシリル基末端）の代わりに重合体P7（メチルジメトキシシリル基末端）を使用すること以外は、製造例18と同様にして重合体混合物P19を製造した。

【0152】（製造例20）重合体P1の50gおよび重合体P7の50gを攪拌機つきの反応器にいれ、トルエン50gを加えて希釈した。この混合物を100℃に加熱し、アクリロニトリル20g、スチレン20g、グリシジルメタクリレート5g、および3-メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン2gと2,2'-アゾビスイソブチロニトリル0.3gを溶解した溶液を3時間かけて攪拌下滴下した。滴下終了後さらに2,2'-アゾビスイソブチロニトリル0.2gのトルエン溶液を30分かけて滴下した後、100℃で3時間加熱攪拌した。得られた混合物から100℃減圧下でトルエンを留去して、白濁状の重合体混合物P20を得た。

【0153】（製造例21）原料を重合体P1とP7の混合物に代えて重合体P7（メチルジメトキシシリル基末端）を使用すること以外は、製造例20と同様にして白濁状の重合体混合物P21を製造した。

【0154】（製造例22）重合体P12の100gを攪拌機つきの反応器にいれた。これを100℃に加熱し、スチレン5g、メタクリル酸メチル10g、メタクリル酸ブチル7g、メタクリル酸オクタデシル2g、3-メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン18g、2,2'-アゾビスイソブチロニトリル0.5gを溶解した溶液を3時間かけて攪拌下滴下した。滴下終了後さらに2,2'-アゾビスイソブチロニトリル0.2gのトルエン溶液を30分かけて滴下した後、100℃で3時間加熱攪拌した。得られた混合物から100℃減圧下でトルエンを留去して、白濁状の重合体混合物P22を得た。

【0155】（製造例23）原料を重合体P12に代え

て重合体P7E（メチルジェットキシリル基末端）を使用すること以外は、製造例22と同様にして重合体P23を製造した。

【0156】（実施例19～22および比較例6～8）重合体P18～P23のうち表5に示す重合体100部に対し、脂肪酸表面処理炭酸カルシウムを120部、タレ止め剤1部、フェノール系酸化防止剤を1部、3級ヒンダードアミン系光安定剤を1部、および紫外線吸収剤＊

＊を1部加え窒素雰囲気下で混練した後、表5に示すスズ化合物を2部加えてさらに混練して、硬化性組成物を得た。ただし実施例20はP18/P19＝1/1（重量比）で混合した混合物100部を使用した。

【0157】（実施例1～15および比較例1～3）同様の試験を行った結果を表5に示す。

【0158】

【表1】

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7
重合体	P1	P2	P3	P4	P5	P1/P7	P5
触媒	K3	K1	K1	K1	K2	K1	K1
助触媒	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし
50%引張り応力 (kg/cm ²)	2.8	2.2	4.2	2.5	2.7	2.3	2.0
破壊状況 (CF/TCF/AF)	100/0/0	100/0/0	100/0/0	95/5/0	95/5/0	90/10/0	100/0/0
針入度 (cm)	0.4	0.4	0.3	0.6	0.7	0.5	0.6

【0159】

※ ※【表2】

	実施例8	実施例9	実施例10	実施例11	実施例12	実施例13	実施例14	実施例15
重合体	P6	P6	P1	P12	P9	P10	P11	P12
触媒	K1	K1	K3	K3	K1	K1	K1	K3
助触媒	なし	LA	なし	なし	なし	なし	なし	なし
50%引張り応力 (kg/cm ²)	2.9	2.7	2.6	2.5	2.8	2.7	3.4	2.6
破壊状況 (CF/TCF/AF)	100/0/0	100/0/0	100/0/0	100/0/0	70/20/10	70/10/20	30/40/30	100/0/0
針入度 (cm)	0.4	0.2	0.2	0.4	1.2	1.6	1.9	0.6

【0160】

【表3】

	比較例1	比較例2	比較例3
重合体	P7	P1	P8
触媒	K3	DBTDL	K1
助触媒	なし	なし	なし
50%引張り応力 (kg/cm ²)	2.4	2.6	1.8
破壊状況 (CF/TCF/AF)	80/0/20	50/20/30	75/5/20
針入度 (cm)	2.8	3.5	3.2

*【0161】
【表4】

10

*

	実施例16	実施例17	実施例18	比較例4	比較例5
重合体	P14	P16	P14/P15	P15	P17
触媒	K2	K2	K2	K2	K2
50%引張り応力 (kg/cm ²)	3.2	3.5	2.9	2.6	2.8
破壊状況 (CF/TCF/AF)	0/50/50	0/50/50	0/35/65	0/0/100	0/0/100
針入度 (cm)	0.5	0.5	1.2	3.6	3.4

【0162】

※ ※【表5】

	実施例19	実施例20	実施例21	実施例22	比較例6	比較例7	比較例8
重合体	P18	P18/P19	P20	P22	P19	P21	P23
触媒	K2	K2	K2	K2	K2	K2	K2
50%引張り応力 (kg/cm ²)	3.5	3.3	4.5	3.1	3.1	4.0	2.6
破壊状況 (CF/TCF/AF)	100/0/0	95/5/0	100/0/0	100/0/0	75/5/20	80/20/0	75/5/20
針入度 (cm)	0.2	0.8	0.2	0.4	2.1	1.7	3.2

【0163】

★の硬化性が改善され、基材との接着性が良好であるとい

【発明の効果】本発明における室温硬化性組成物は深部★40 う効果を有する。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁷

識別記号

F I

ターマコード (参考)

C 08 L 101/10

C 08 L 101/10

// C 08 F 8/42

C 08 F 8/42

(72)発明者 林 朋美

神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地
旭硝子株式会社内

Fターム(参考) 4J002 AC03X AC06X AC09X AC11W
BB00X BC03X BC09X BC11X
BD00X BE04X BF01X BF02X
BG01X BG04X BG05X BG06X
BG09X BG10X BG13X BL01W
BQ00X CD19X CD20X CF00W
CF21X CG00W CH05W EN027
EX077 EZ026 EZ036 EZ046
EZ056 FD156 FD157
4J005 AA04 AA12 BB02 BD08
4J100 AL08P AP16P BA77P BA81P
BA85P BB01P BC54P CA27
CA31 FA08 FA43 JA03